1/1 ヘーン

Pef. 4

Device and method for forming a coating by pyrolysis						
Patent Number:	□ <u>US5522911</u>					
Publication date:	1996-06-04					
Inventor(s):	TERNEU ROBERT (BE); FRANCESCHI SECONDO (BE)					
Applicant(s):	GLAVERBEL (BE)					
Requested Patent:	□ <u>JP7003463</u>					
Application Number:	US19940178844 19940106					
Priority Number(s):	GB19930000400 19930111					
	C03C17/09; C23C16/06; B05B15/04					
EC Classification:	C03C17/00B2, C23C16/453					
Equivalents:	lents: ☐ AT1394, ☐ AT1494, ☐ AT405279B, ☐ AT405831B, ☐ BE1008559, ☐ BE1008560, CA2113028, CA2113029, ☐ CH687203, ☐ CH687204, CZ9400016, CZ9400017, ☐ DE4400208, ☐ DE4400209, ☐ ES2111418, ☐ ES2112093, ☐ FR2700325, ☐ FR2700326, ☐ GB2274115, ☐ GB2274116, IT1261393, ☐ IT1261394, ☐ JP7002548, ☐ LU88450, ☐ LU88451, ☐ NL9400041, ☐ NL9400042, ☐ SE504491, ☐ SE508197, ☐ SE9400037, ☐ SE9400038					
Abstract						
A device for the formation, by pyrolysis, of a coating of metal or a metal compound on one face of a hot glass substrate which is in motion by bringing the face into contact with a gaseous reagent includes a roof; support device for conveying the hot glass substrate along a path through a coating chamber defined between the roof and the face of the hot glass substrate; at least one reagent gas inlet in the form of a slot opening directly into the coating chamber and extending transverse to the path of the hot glass substrate for supplying and distributing gaseous reagent to the coating chamber; and at least one exhaust gas outlet for discharging exhaust gas from the coating chamber. At least during operation of the device a movable shield device is positioned in the coating chamber adjacent the roof thereof, and, prior to operation of the device, the device includes a device for positioning a movable shield device in the coating chamber adjacent the roof thereof, to reduce the formation of deposits on the roof of the coating chamber. Data supplied from the esp@cenet database - I2						
Data supplied from the esp@cenet database - 12						

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-3463

(43)公開日 平成7年(1995)1月6日

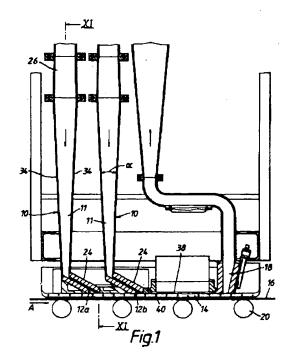
(51) IntCl.6	識別記号	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
C 2 3 C 16/44	D			
C 0 3 C 17/09				
17/22	•			
C 2 3 C 16/22				
			審査請求	未請求 請求項の数26 FD (全 11 頁)
(21)出願番号	特願平5-352266		(71)出願人	591048737
(/	10.00			グラヴルベル
(22)出願日	平成5年(1993)12月28日			GLAVERBEL
				ベルギー国ペ 1170 ブリュッセル、ショ
(31)優先権主張番号	9300400.0			セ、ド、ラ、イユルプ 166
(32)優先日	1993年1月11日		(72)発明者	ロベール・テルノ
(33)優先権主張国	イギリス(GB)			ベルギー国ベ 6230 ティメオン、リュ、
				ド、マナント 6
			(72)発明者	セコンド・フランセシュ
		•		ベルギー国ベ 6041 ゴセリエ、リュ、サ
				ン、ジャン 3
			(74)代理人	弁理士 安達 光雄 (外1名)
			1	

(54)【発明の名称】 熱分解によってコーティングを生成する装置と方法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 コーティング室14を通じて基板16を選ぶ支持手段20、コーティング室14に処理剤ガスを供給し散布する噴射ノズル10、およびコーティング室14から排ガスを排出する手段で構成されている。噴射ノズル10は、基板16の通路を横切って延びる溝穴12を備えている。この装置は案内ピーム上を走行するU形ローラおよび円筒ローラを具備するボギーに連結されている。

【効果】 この装置によってコーティングの堆積の均一 性が改善される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板(16)をコーティング室(14, 214a, 214b) を通じて運ぶ支持手段(20)、 処理剤ガスをコーティング室に供給して散布する手段、 および排ガスをコーティング室から排出する手段(1 8, 218a, 218b) を備え、移動する熱ガラス基 板 (16) の一表面をガス状処理剤と接触させることに より熱分解によって該表面に金属または金属化合物のコ ーティングを生成する装置であって;コーティング室に **処理剤ガスを散布する手段がコーティング室に直接開口 10** する溝穴(12a, 12b, 112, 212, 312, 412, 512) を有する噴射ノズル(10, 110, 210,410,510)を備え、溝穴の内側の縦壁が 互いに実質的に平行であり、溝穴が基板の通路を横切っ て延び、前記溝穴の長さが基板のコーティング幅と少な くとも実質的に等しく、および噴射ノズルの内壁が連続 先細流路を形成して、処理剤ガスの流れを滯穴の開口の 寸法に適合させ、前記先細流路の先細角(α)がいずれ の場所でも14°を越えないことを特徴とする装置。

【請求項2】 前記の連続先細流路が、いずれの場所で 20 も9°を越えない先細角(α)を有することを特徴とす る請求項1記載の装置。

【請求項3】 前記の連続先細流路が、いずれの場所で も少なくとも4°の先細角(α)を有することを特徴と する請求項1または2に記載の装置。

【請求項4】 噴射ノズル(10,110)の先細部分 の経壁 (34, 134) が切頭二面体 (11, 111) を形成し、その二面角が前記先細角 (α) であることを 特徴とする請求項1~3のいずれか一つに記載の装置。

【請求項5】 散布手段が、ガス状処理剤の流れを広げ 30 る少なくとも一つの延展装置(128)を備え、この装 置が、処理剤ガスの流れを、供給手段(122,12 6) の出口の寸法から溝穴(112) の長さの少なくと も一部分に等しい寸法まで広げる末広流路を形成するこ とを特徴とする請求項1~4のいずれか一つに記載の装 置。

【請求項6】 単一もしくは複数の延展装置(128) の内壁 (134, 136) がいずれの場所でも14°を 越えない先細角 (α) と末広角 (β) を形成し、前記末 広角 (β) が溝穴 (1 1 2) の縦方向に測定されかつ前 40 記先細角 (α) が溝穴(112)の横方向に測定される ことを特徴とする請求項5記載の装置。

【請求項7】 末広角(eta)がいずれの場所でも9°を 越えないことを特徴とする請求項6記載の装置。

【請求項8】 延展装置(128)とノズル(110) が単一の要素を形成し、延展装置がノズルに処理剤ガス を供給することを特徴とする請求項5~7のいずれか一 つに記載の装置。

【請求項9】 噴射ノズル (110) の縦壁 (134) が各々、延展装置(128)の対応する壁とともに単一 50 コーティング室(14)の高さを調節する手段を備えて

のピースを形成し、そのピースが実質的に二等辺三角形 の形に切断されて延展装置を形成することを特徴とする 請求項8記載の装置。

【請求項10】 各延展装置(128)の入口(12 9) の断面が円形または長方形であり、および出口(1 30)の断面が細長い長方形でかつ噴射ノズル(11 Ω) の入口(132)の断面の少なくとも一部分に適合 していることを特徴とする請求項5~9のいずれか一つ に記載の装置。

【請求項11】 散布手段が、ガス状処理剤を、前記溝 穴(112)から少なくとも10cmの距離の場所でノ ズル(110)の全長にわたって散布させるため、互い に接続されているいくつもの延展装置(128)からな ることを特徴とする請求項5~10のいずれか一つに記 載の装置。

【請求項12】 散布手段が、ガス状処理剤を、前記溝 穴(112)から少なくとも15cmの距離の場所でノ ズル(110)の全長にわたって散布させるため、互い に接続されているいくつもの延展装置(128)からな ることを特徴とする請求項11記載の装置。

【請求項13】 溝穴(12,412,512)の内側 縦壁 (24, 424, 524) が運搬手段によって形成 される基板 (16) の移動面と20°~40°の角度を なしていることを特徴とする請求項1~12のいずれか 一つに記載の装置。

【請求項14】 溝穴 (112, 212) がノズル (1 10、210)と一体になっていることを特徴とする請 求項1~13のいずれか一つに記載の装置。

【請求項15】 ノズル(10,210)の軸方向面が 基板 (16) の移動面に対してほぼ垂直であることを特 徴とする請求項1~14のいずれか一つに記載の装置。

【請求項16】 固定案内ピーム(249,251)に 係合するように構成された複数のローラ(248,25 0) を保持するボギー(247)に連結されている請求 項1~15のいずれか一つに記載の装置。

【請求項17】 複数のローラが、第一の固定案内ビー ム (249) に係合するよう構成された少なくとも一つ のU形ローラ (248) および第二の固定案内ピーム (251) に係合するよう構成された少なくとも一つの 円筒形ローラ(250)を備えている請求項16記載の

【請求項18】 さらに、コーティング室(14)内の 散在堆積物をトラップする手段(40)を備えている請 求項1~17のいずれか一つに記載の装置。

【請求項19】 散在堆積物をトラップする前記手段 が、コーティング室のボールト(38)の下方に配列さ れた一つ以上の金属パー(40)からなる請求項18記 載の装置。

【請求項20】 さらに、ガラス基板 (16) の上方の

いる諸求項1~19のいずれか一つに記載の装置。

【請求項21】 複数の支柱(125,225,425,525)が、間隔をおいて配置されかつ溝穴の対向する内側縦壁(124,224,424,524)を接続して、前記の壁を互いにほぼ平行な配置に保持することを特徴とする請求項 $1\sim20$ のいずれか一つに記載の装置。

【請求項22】 気体相の処理剤の熱分解によって移動する熱ガラス基板上に金属または金属化合物のコーティングを形成する方法であって;コーティング室内に直接 10 開口する溝穴を有し、その溝穴の内側縦壁が互いに実質的に平行でありかつ溝穴が少なくとも基板のほぼ全コーティング幅にわたって延びている噴射ノズルに、気体相の一種以上の物質からなるガス媒体を供給することによってガス流が形成され、その単一もしくは複数の物質は化学反応または分解反応を受けて前記金属または前記金属化合物を基板上に生成し、次いで基板は前記溝穴を通じて噴射される前記ガス流と接触させ、およびガス流の先細角が噴射ノズル内のガス流路のいずれの場所でも14°以下であることを特徴とする方法。 20

【請求項23】 ガス流の先細角は、噴射ノズルの内側のガス流路にそっていずれの場所でも9°以下であることを特徴とする請求項22記載の方法。

【請求項24】 ノズルの供給領域に入る吐出パイプからノズルの出口溝穴までの流路にそったガス流の末広角がいずれも、前記流路のいずれの場所でも14°以下であることを特徴とする請求項22または23に記載の方法。

【請求項25】 ノズルの供給領域に入る吐出パイプからノズルの出口溝穴までの流路にそったガス流の末広角 30 がいずれも、前気流路のいずれの場所でも9°以下であることを特徴とする請求項24記載の方法。

【請求項26】 前記の連続先細流路が、いずれの場所でも少なくとも4°の先細角を有することを特徴とする請求項22~25のいずれか一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、基板をコーティング室を通じて運ぶ支持手段、コーティング室に処理剤ガスを供給し散布する手段、および排ガスをコーティング室から排出する手段からなり;移動する熱ガラス基板の一表面をガス状処理剤と接触させることにより、熱分解によって前記表面に金属または金属化合物のコーティングを生成する装置、ならびに気体相の処理剤の熱分解によって移動する熱ガラス基板上に金属または金属化合物のコーティングを生成させる方法に関する。

[0002]

【従来の技術】熱分解によって熱ガラス基板上に形成された金属または金属化合物のコーティングは、ガラスの見掛けの色を改変しおよび/または入射放射線に対して50

4

必要な他の特性、例えば赤外線を反射する特性を付与するために利用される。ガラス基板上の単一コーティングがこれらの目的のために用いられ、または多層コーティングが用いられる。コーティングの例としては、酸化スズS nO_2 、フッ素でドープされた酸化スズS nO_2 、二酸化チタン TiO_2 、窒化チタンTiN、窒化ケイ素 $SisN_4$ 、シリカ SiO_2 もしくは SiO_2 、アルミナAl $_2O_3$ 、五酸化パナジウム V_2O_5 または酸化タングステン VO_3 または酸化モリブデン VO_3 および一般に酸化物、硫化物、窒化物または炭化物のコーティングならびにこれらのコーティングの二つ以上の多層がある

【0003】コーティングは、トンネルオーブン内を移動する1枚のガラスまたは製造中のガラスリボンの上に、まだ高温のままで生成させることができる。コーティングは、ガラスリボン製造装置に続く徐冷窯内で生成させることができ、またはフロートタンク内で、ガラスリボンが溶融スズの浴の上に浮いたままでガラスリボンの上面に作ることができる。

【0004】コーティングを生成させるため、基板は、コーティング室内で、一種以上の物質を気体相で含有するガス状媒体と接触させる。コーティング室には一つ以上の溝穴を通じて処理剤ガスが供給され、その溝穴の長さはコートされる幅に少なくとも等しく、一つ以上の噴射ノズルを通じて供給される。いくつもの物質を使用しなければならない場合は、形成されるコーティングの種類と使用される物質の反応性によって、これらの物質は、混合物の形態で、一つの溝穴を通じてコーティング室の単一の噴射ノズルで散布されるか、または別個の溝穴を通じていくつもの噴射ノズルによって別々に散布される。

【0005】 このようなコーティングを生成する方法と 装置は、例えばフランス特許第2348166号 (BFG Glassgroup) またはフランス特許顧第2648453 A1号 (Glaverbel) に記載されている。これらの方法 と装置は、有利な光学特性を有する特に強力なコーティ ングを生成する。

[0006] しかし、比較的高速で移動するフロートガラスのリボンの表面のように基板の表面積が大きい場合、基板の幅方向に均一なコーティングを生成させることは上記の方法では困難である。したがって、コートされる基板の全表面にわたるこのコーティングの分布に均一性が欠除していることが見出され、その結果例えば交互に筋が生じ、その視覚外観は主として反射時に、色もしくは反射度が異なっている。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、気体相の一種以上の物質から出発し熱分解によって行われる コーティングの堆積の均一性を改善することである。

50 [0008]

【課題を解決するための手段】本発明の発明者らは、上 記および他の有利な目的が、処理剤ガスをコーティング 室に散布する手段が、コーティング室内に直接開口する 溝穴を有する噴射ノズルを備え、その溝穴の内側縦壁が 互いに実質的に平行で、その溝穴が基板の通路を横切っ て延び、前記溝穴の長さが基板のコーティング幅(すな わちコートしたい基板の部分の幅)に少なくともほぼ等 しく、ならびに噴射ノズルの内壁が連続先細流路を形成 して、処理剤ガスの流れを溝穴の開口の寸法に適合さ せ、前記先細流路の先細角がいずれの場所でも特定の限 10 界を越えない場合に達成できることを見出したのであ る.

【0009】したがって、本発明は、基板をコーティン グ室を通じて運ぶ支持手段、処理剤ガスをコーティング 室に供給して散布する手段、および排ガスをコーティン グ室から排出する手段を備え、移動する熱ガラス基板の 一表面をガス状処理剤と接触させることにより熱分解に よって該表面に金属または金属化合物のコーティングを 生成する装置であって;コーティング室に処理剤ガスを 散布する手段がコーティング室に直接開口する溝穴を有 20 する噴射ノズルを備え、溝穴の内側の縦壁が互いに実質 的に平行であり、溝穴が基板の通路を横切って延び、前 記溝穴の長さが基板のコーティング幅と少なくとも実質 的に等しく、および噴射ノズルの内壁が連続先細流路を 形成して、処理剤ガスの流れを溝穴の開口の寸法に適合 させ、前記先細流路の先細角 (α) がいずれの場所でも 14°を越えないことを特徴とする装置を提供するもの である。

【0010】噴射ノズルの内壁の先細角について上記条 件を満たすことによって、処理剤ガスの均一な流れが溝 30 穴の開口の寸法に適合され、基板の表面上のコーティン グの分布が一層均一になり、かつ筋は一層容易に回避で きることが見出された。この利点は、上記の角度の限定 が、処理剤ガスの流れを準層流の形態にするのに役立っ ていると考えられる。噴射ノズル内の層流が均一なコー ティングの生成に役立つということは驚くべきことであ る。実際に、第一に、この時点では、処理剤ガスはまだ 基板と接触していない。第二に、主として、層を作るた めにいくつもの処理剤が必要なときは、均一な処理を達 成するため、ガスの均一性を改善するのを目的としてガ 40 ス状処理剤の均質混合物を得るためにガスを運ぶダクト 内に乱流運動を起こさせる。

【0011】ヨーロッパ特許第A-365240号 (Pi lkington PLC) の明細書には、熱ガラスの移動リポンの 表面にコーティングを堆積する装置が記載されている。 この装置は、コートされるガラスリポンの幅を横切って 延びる狭い溝穴に処理剤ガスを導く先細の扇形散布器の 形態のノズルを備えている。その処理剤ガスは、狭い溝 穴からガス流絞り弁を通過してからコーティング室に入 る。この配列とは異なり、本発明では、溝穴がコーティ 50 少なくとも一部分と適合する細長い長方形である。

ング室内に直接開口している。ヨーロッパ特許第365 240号に記載の装置は、肉眼で検査した場合に一般外 観がガラスリポンの幅を横切って比較的均一なコーティ ングを作るのに寄与しているが、均一性がコーティング の幅の一つの小さな部分から次の小部分まで確認できる 筋なしのコーティングは本発明の条件で容易に得ること

【0012】連続先細流路は、いずれの場所でも9°を 越えない先細角が好ましい。この特徴によって一層均一 なコーティングを堆積させることができる。過剰の空間 を要求する必要性を避けるためには、先細角はいずれの 場所でも少なくとも4゜である。この特徴により、充分 な先細りの程度で起る圧力の増加によって、溝穴の幅を 横切る流れの統合を容易に行うことができる。理想的に は、噴射ノズルの先細部分の縦壁は切頭二面体を形成 し、その二面体の二面角は前記先細角である。この方法 は、規則的で連続的な先細流路を達成できる簡単な方法 である。

【0013】本発明の一実施態様において、散布手段は ガス状処理剤の流れを延展するための少なくとも一つの 延展装置を備え、その延展装置は供給手段の出口での寸 法から溝穴の長さの少なくとも一部に等しい寸法まで処 理剤ガスの流れを広げる末広流路を形成している。この 構造は、ノズルへのガス供給の有効な散布を行うのに好 都合である。単一または複数の延展装置の内壁は、ノズ ルへのより均一な供給を達成するためいずれの場所で も、好ましくは14°を越えない末広角を形成し最も好 ましくは9゜を越えない末広角を形成している。

【0014】本発明の発明者らは、末広がりが小さい と、ガス流が延展装置の壁からはねかえされるのを防止 しその結果渦巻き運動の生成を防止することを見出した のである。延展装置の壁からガス流がはねかえされるの を避けながら、上記の条件を守ると、処理剤ガスの流れ がほとんど静止する領域が生成する危険が減少する。高 反応性のガスまたは熱の作用下で容易に分解可能なガス の場合、上記のことは液体もしくは固体堆積物を生成す るようになり、コーティングに欠点を形成し易くなる。

【0015】延展装置とノズルは単一の要素を構成し、 その延展装置がノズルに処理剤ガスを供給するのが好ま しい。このようにすると、反応性ガスの流れに乱れを起 こすことがある、延展装置とノズルの間の中間領域を置 く必要がなくなる。

【0016】噴射ノズルの縦壁は各々延展装置の対応す る壁と単一のピースを形成するのが好ましく、そしてそ の壁は実質的に切頭二等辺三角形の形態に切断されて延 展装置を形成する。

【0017】本発明の好ましい実施態様では、各延展装 置の入口の断面は円形もしくは長方形(例えば実質的に 正方形) であり、出口の断面は噴射ノズルの入口断面の 7

【0018】2台の反応性ガス供給装置が幅の大きい基板をコートするために連結されている、米国特許第5122394号(Lindner/Atochem、North America Inc.)の図12に示されているような以前に提案された装置と異なり、本発明では好ましくは、散布手段が、ノズルの全長にわたってガス状処理剤を散布するために、互いに接続されているいくつもの延展装置からなり、溝穴が基板の全コーティング幅にわたって延びていることが本発明の必須の特徴である。この特徴の利点は、いくらかの長さを有する溝穴への反応性ガスの均一な供給である。いくつもの延展装置は好ましくは、前記溝穴から、少なくとも10cmの距離で、好ましくは少なくとも15cmの距離で接続される。この距離が、隣接する供給部間の合流によって起こることがあるコーティングの均一性の喪失を回避する。

【0019】ノズルはコーティング室に直接開口する溝 穴で終る。この溝穴は、平行な壁を備えていることによ って、噴射ノズルおよび延展装置と異なる。溝穴を通る 反応性ガスの流れは非層流であると考えられるが、均一 なコーティングを製造することによる本発明の利点は、 噴射ノズルを通過する準層流から得られる。溝穴は噴射 ノズルと一直線上に並んでいてもよいが、噴射ノズルに 角度をなして配置された溝穴またはまっすぐでないガス 流路を備えた溝穴も使用できる。溝穴の壁の平行な配置 を維持するのに役立てるために、支柱を間隔を置いて配 置し、溝穴の対向する壁を接続してもよい。溝穴を通過 するガス流の均一性に対するこれらの支柱の作用を減少 させるために、支柱の数は最少に保持しなければなら ず、かつその断面形状はガスの流れに対する抵抗を小さ くするような形態でなければならない。"水滴"形の断 30 面形状の支柱が上記の目的に対して適していることが見 出された。

【0020】 溝穴の内側縦壁は好ましくは基板の移動面 と20°~40°の角度をなしている。 溝穴はノズル自 体と一体になっているのが好ましい。

【0021】 溝穴は、ガスの流量によって、コーティング室に入る反応性ガスの平坦なジェットを形成するのに充分な長さのガス流路をもっていなければならない。本発明の発明者らは、1 m³/c m溝穴幅/時間のガス流量において、溝穴中のガス流路は40 mm~200 mm 40が適切であることを見出したのである。溝穴壁間の間隔は、溝穴中のガス流路の少なくとも1/6の寸法が好ましい。

【0022】ノズルの軸方向の面は、基板の移動面に対して $20^\circ \sim 40^\circ$ の角度で傾いていてもよい。好ましくはノズルの軸方向の面は、混乱を回避するため基板の移動面に対して実質的に垂直である。

【0023】長い距離にわたって蒸気を均一に散布する するよう構成された複数のローラを具備するポギーに連 ことは困難である。ガラスリボンの全幅(例えば約3 結されてもよい。特に、そのポギーは二つの案内ビーム m)上に均一なコーティングを堆積させるために、各々 50 上を四つのローラによって走行できる(I.P.N.35

8

長さがかなり短い例えば70cmのいくつもの蒸気散布 溝穴を並べてガラスの全幅を占めるように配置すること が可能なことは明らかである。しかし、この方法は大き な困難をもたらす。なぜならば、異なる溝穴からのガス 流の合流によって、ガラス上に堆積されるコーティング の均一性に欠陥をもたらすからである。この問題はガラ スの全コーティング面上に延びる単一の溝穴を使用する ことにより、本発明の実施態様で解決される。

【0024】また本発明は、コーティング室に直接開口する溝穴を備え、その溝穴の内側縦壁が互いに実質的に平行でかつその溝穴が基板の少なくとも実質的に全コーティング幅にわたって延びている噴射ノズルに、気体相の一種以上の物質を含有するガス状媒体を供給することによって、ガス流が形成され、単一もしくは複数の物質が化学反応もしくは分解反応を受けて基板上に金属または金属化合物を形成し、基板を溝穴を通じて噴射される前記ガス流と接触させ、かつガス流の先細角(α)が噴射ノズル内のガス流路にそったいずれの場所でも14°以下であることを特徴とする、気体相の処理剤の熱分解によって、移動する熱ガラス基板上に金属または金属化合物のコーティングを形成する方法に及ぶものである。

【0025】フロート法で製造される熱ガラスのリボン上に、蒸気相の単一もしくは複数の処理剤を熱分解することによってコーティングを連続的にインライン形成(CVD)を行うことができる二種の装置が開発されている。コーティングを堆積させるこの二種の装置は、非対称形装置および対称形装置と記載することができる。

[0026] 非対称形装置はすでに英国特許第1524 326号および同第2033374号 (BFG Glassgrou p) の明細書に記載され、一方対称形装置は英国特許第 2234264号および同第2247691号 (Glaver bel) の明細書に記載されている。

【0027】本発明の装置はこれらのすでに報告されている装置に比べてより優れかつ改良された特徴をもっている。これら両方の種類の装置は、フロートタンクを出たあとのガラスリボンの上方、またはまだフロートタンク中に存在しているガラスの上方に配置することができる。

【0028】これらの装置は、ガラスリボンの全幅例えば約3.2mを実質的にカバーすることができる。これらの装置は取外し可能である。それ故にこれらの装置は所定の位置に配置されて、コートされたガラスを製造し必要なときはいつでも取外すことができる。

【0029】フロートタンク内で層を堆積させる装置は、フロートタンク内で一般的な高温度下でさえも正確な形態と機能を保証する手段を備えている。したがってそのコーティング堆積装置は、固定の案内ビームに係合するよう構成された複数のローラを具備するボギーに連結されてもよい。特に、そのボギーは二つの案内ピームトを四つのローラによって走行できる(I.P.N.35

0)。これらのビームは、以下の二つの目的を有する相 補的フラットで補強されている。その目的とは、垂直と 水平の慣性モーメントを増大することと、水循環を行う チャネルを構築して、常温および高温の両方で装置が同 一の形態を保持できるようにすることである。 ボギー は、第一案内ピームまたは案内レール上を走行する二つ のU形ローラのような少なくとも一つで案内され、一 方、横方向の移動は、走行トラックの横方向の波動を補 償する第二案内ビーム上を走行する二つの円筒ローラの ような少なくとも一つによって行うことができる。

【0030】この装置はさらにガラス基板上のコーティ ング室の高さを調節する手段を備えている。したがっ て、ガラスとコーティング室の屋根との間の距離を、一 **般に50mm未満(好ましくは3~30mmの範囲)の** 距離に調節できるラムが設置されている。

【0031】フロートタンクは、上記装置がペローシス テムによって通過する時点にシールすることができる。

【0032】この装置は、さらにコーティング室内で散 在堆積物をトラップする装置、例えばコーティング室の ている。このような装置は、1993年1月11日付で 出願された英国特許願第9300400、0号の優先権 を主張して本願と同じ日に出願した標題が"熱分解によ ってコーティングを形成する装置および方法"である本 発明の発明者らの同時係属出願の課題である。

[0033]

【実施例】本発明を添付図面を参照して説明する。図1 と図11は以下の三つの主要部品を備えた非対称形装置 の全体を示す。

- (i) 気化されたかまたはガス状の処理剤の二つの噴射 30 ノズル10。各々高さが85cmで溝穴12a, 12b を備え、各溝穴は15cmのガス流路を有し、開口の寸 法は8mmで溝穴壁の間隔は4mmである;
- (ii) コーティング室14。底部に向ってガラス16 の上方に開くチャネルを形成する平坦なボールトで構成 されている;および
- (iii) 使用された蒸気を抜出す溝穴18。

- 【0034】ガラスのリポン16がローラ20に支持さ れ、矢印Aで示す方向に駆動される。ガラス16にそっ てコーティング室14内を流れる蒸気の流れは主として 40 吸引によって制御される。

【0035】高温処理剤をフロートタンクの外側の場所 でガラス16と接触させねばならないときは、全装置は 断熱されているのが好ましい。連続処理剤供給滯穴12 a, 12bの数は、形成されるコーティングの種類によ ってきまる。これらの溝穴12a、12bはコーティン グ室14に対して傾斜している。

【0036】基板の幅を横切る蒸気もしくはガスの均一 な流量は、入口溝穴12a, 12bの壁24と抜出し溝 穴18の平行関係で容易に維持することができる。この 50 10

装置は、ガラスリボンの移動方向Aまたその逆方向へ処 理剤が流れるようにガラス16の上方に配置することが

【0037】ガス状処理剤の供給手段はノズル10に至 るアダプタ26に接続された吐出パイプ22で構成され ている。噴射ノズル10の先細部分の縦壁34は切頭二 面体 1 1 を形成し、その二面角すなわち先細角 (α) は 9° である。この先細角 (α) は溝穴12a, 12bを 横切る方向に測定される。

【0038】先細角(a)が小さいと、放出ガス流の圧 力が急激な局部的圧力変化なしで層状で円滑に再分散さ れる。このことはコーティングの均一性に寄与する。

【0039】コーティング室14のポールトすなわち屋 根38は、ガラス16から20mmの距離にある。コー ティング室14の長さは処理剤がガラス16と6~10 **秒間接触しているように選択される。実際に、コーティ** ング室14の長さは、最終的に、ガラス16の最も普通 の速度すなわち4mmのガラスについて約14m/分に したがって選択され、および処理剤の濃度は得られるコ ポールトの下方に配置された一つ以上の金属バーを備え 20 ーティングの種類と厚さによって必要な場合はいつでも 調節することができる。

> 【0040】この装置は、フロートタンク内に配置され ているときに炭素繊維の継手でシールされるか、または 装置がフロートタンクの外部に配置されている場合には 炭化ホウ素を含浸させたレフラシル (Refrasil) (登録 商標)またはセラフエルト(Cerafelt) (登録商標)の スカートによってシールされる。装置は、ガス継手(図 4の244)が存在するので少なくとも上流でシールす ることができ、この継手は外気がコーティング室内に入 るのを防止する。

> 【0041】ガラス16の上に落ちてガラス上に形成さ れたコーティングに欠点を作ることがある散在堆積によ るコーティング室14のファウリング(fouling)を防 止するため、この装置は、さきに参照した同じ日付で出 願した本発明の発明者らの同時係属出願に記載されてい るような散在堆積物をトラップする装置を備えている。 金属パー40は、ステンレス鋼製であるが、コーティン グ室14のボールトの下に配置されている。これらのバ 一は、ガラス16の上方で生成する固体物質を優先的に 収集し、かつガス流をポールトから離れさせ、ポールト は清浄に保持される。これらのバーは、ガラス16が走 行している時に横方向に移動させて、堆積物が付着した 部品を漸次引出して清浄な部品と取替えることができ る。横方向のパーの代りに、閉サイクルで移動するケー ブルを用いることができる。この装置は高温の処理剤を 用いる装置に特に有用である。

【0042】この装置は、熱によるひずみを避けるため 溶接ではなくてボルトで互いに固定された焼きなまし金 属ピースで製造されている。

【0043】図2と図3に示す実施態様には、溝穴11

2にそって設けられたいくつもの供給部がある。これら 供給部の特定の形態によって、ガラスリボンの全コーテ ィング幅 (ほとんど3m長) を占める単一溝穴112に そって反応性蒸気が均一に散布される、溝穴に反応性蒸 気が均一に供給される。

【0044】ガス状処理剤の供給手段は、溝穴112に 至る6個の角錐体128に接続された6個の円形吐出パ イプ122で構成されている。各角錐体128の入口1 29の断面は10cm×20cmの長方形である。吐出 126が設けられている。各角錐体128の出口の断面 は想像線130で示されているが細長い長方形であり、 想像線132で示す噴射ノズル110の入口断面の一部 分に嵌合している。

【0045】その6個の角錐体128は延展装置を構成 し、その装置の末広内壁136はその間に14°の末広 角 (β) を形成し、この末広角 (β) は溝穴112の縦 方向に測定される。延展装置はアダプタ126ととも に、処理剤ガスの流れを、吐出パイプ122の出口にお けるその寸法から溝穴112の長さに等しい寸法まで広 20 げる。角錐体128とアダプタ126はともに、吐出パ イプ122から噴射ノズル100に至る散布手段を構成 している。

【0046】噴射ノズル110の先細部分と6個の角錐 体128の縦壁134 (図3参照) は、切頭二面体11 1を形成しその二面角すなわち先細角 (α) は9°であ る。この先細角 (α) は溝穴112の横方向に測定され る。噴射ノズルの各縦壁134は、6個の角錐体の対応 する壁とともに単一ピースを形成し、ほぼ切頭二等辺三 角形の形態に切断されて6個の角錐体が形成される。

【0047】先細角αと末広角βが小さいと、ガスの流 れを壁から分離させずにそれ故に渦巻きなしで流すこと ができ、圧力の均一化に好都合である。上記の供給装置 は、円形断面のいくつもの吐出パイプ122から、溝穴 112が有する単一の長方形の断面まで変えることがで きる。

【0048】この装置は、不必要な圧力損失または装置 の材料の腐食が起こりうる停滞領域をもたらさずに蒸気 の均一な散布を得ることが可能なので著しく有利であ る。

【0049】6個の角錐体を滯穴112(約20cm) と接続する二面体111の高さは、流れの均一性を生成 することと装置の大きさとの間に良好な折衷が得られる ように選択される。延展装置すなわち角錐体128の高 さは60cmである。

【0050】各吐出パイプ122を通るガスの吐出量は 個々に弁123によって制御することができ、その弁は 堆積の厚みの横方向の均一性を制御するのに有用である ことを証明している。このように、ガラスリボンの中心 とへりの間に存在する温度勾配を考慮して補償すること 50

ができる。

【0051】基板の幅を横切る蒸気またはガスの均一な 流量は、入口溝穴112の壁124の平行度によって容 易に維持することができる。この平行度は、ガス流の上 流に向って最も幅の広い部分で配置された水滴形の断面 形態を有する支柱125が存在することによって維持さ れる。この形態を選択することによって、支柱の下流に 異なる圧力の形跡が生成することが少なくなるかまたは なくなる。高さが29mmで最大幅が12mmの支柱が パイプ122の出口の断面と整合させるためにアダプタ 10 適切であることが見出された。支柱125は溝穴の出口 から充分離れて配置してコーティングに筋(すじ)が生 成するのを回避することが好ましい。好ましくはこの距 離は少なくとも7cmである。一方支柱125の位置は **潸穴の出口から離れすぎてはならない。さもなければ支** 柱は溝穴の長さにそって一定の間隔を維持するのに充分 な剛性を維持できない。この距離は15cm未満が好ま しいが、8~12cm例えば10cmが有利である。さ らに、支柱間の間隔としては約25cmが採用される (明確にするため図面には過大にしてある)。

12

【0052】そのキャリヤガスへの処理剤の導入は、チ ューブラーパイプ122がアダプタ126に接続される 前に場所のチュープラーパイプ122で行われる。この パイプにはベンチュリ127a, 127bが取付けられ ている。第一のベンチュリ127aのネック部に塩化ス ズSnCl╸が例えば噴霧され、次いでこれは熱窒素に 同伴され、次にこのキャリヤガス/蒸気の混合物は第二 のペンチュリ127bを通過することによって完成され る。同じことが、水蒸気を他のパイプに導入するのに適 用される。

30 【0053】ガラスリボンがフロートタンクを出たとき にガラスリボンにコーティングを堆積するためにこの装 置を使用するとき、その機械一式はキャリヤガス用の加 熱要素および熱ガスをアダプタ126に接続して溝穴1 12に供給する配管が含まれているシャシ上に置くこと ができる。

【0054】装置の垂直方向の寸法を小さくすることが 望ましい場合、垂直角錐体装置は、図1の溝穴12a, 12 bと同じ平面内の基板の面に対して傾斜している角 錐体128と取替えられる。

【0055】図9に示す変形は、図1または図3の装置 に採用することができる。この変形ではノズル410 は、被覆される基板の表面にほぼ垂直に延びる軸方向の 面を有する大きな上部先細部分460と、小さな下部先 細部分462とを有し、その下部先細部分462の軸方 向の面はコーティング表面に対して傾斜し、また下部先 細部分の壁464は、溝穴412の平行な壁424と一 体になって連続している。支柱425が、装置の幅を横 切る壁424の平行な配置を維持するために、ノズル4 10の下部先細部分462内に配置されている。

【0056】図10に示す変形は、図1または図3の装

置に適応させることができる。この変形では、噴射ノズ ル510が溝穴512を備え、その軸方向の面がコーテ ィング面に対して傾斜した方向に延びている。溝穴51 2は平行な側壁524で形成され、その側壁は各々踏段 部565を具備し、その踏段部は上部溝穴部分566と 下部溝穴部分567を形成している。この上部溝穴部分 566において、その壁524は下部溝穴部分567の 壁よりも間隔が大きくなっている。支柱525は、装置 の幅を横切って壁524の平行な配置を維持するため、 溝穴512の上部溝穴部分566中に配置されている。

【0057】非対称形装置の実施例

下記の実施例は図1、図11、図2および図3について 述べたような非対称形装置の使用について説明する。こ の装置によれば、例えば酸化スズSnO2、フッ素でド ープされた酸化スズSnOz、二酸化チタンTiOz、 窒化チタンTiN、窒化ケイ素Sis N₄ および一般に 酸化物、硫化物、窒化物または炭化物のコーティングを 堆積させることができる。

【0058】酸化スズSn〇zまたは二酸化チタンTi O2 のコーティングを製造するには、二つの連続した溝 20 穴112を用いる。金属(SnまたはTi)を保有する 処理剤 (第一溝穴112aに供給される) は四塩化物で 常温では液体であり、無水のキャリヤガスの窒素の流れ の中で約600℃にて気化される。蒸発はこれらの処理 剤をキャリヤガス中に噴霧することによって容易に行う ことができる。

【0059】酸化物を生成させるために、四塩化物の分 子を、第二溝穴112bに導入される水蒸気に接触させ る。この水蒸気は約600℃まで過熱されて、約600 ℃に加熱された空気であるキャリヤガス中に注入され 30 る。SnO2 は例えば英国特許第2026454号 (GI averbel) の明細書に記載されているSnCl んとH2 〇の比率を用いて製造される。

【0060】導電性酸化スズSn〇2 を生成させる場 合、ドーパントはフッ素でありHFが水蒸気中に添加さ れる。HFの分圧はpHF=0.2pSnCl4であ る。他のドーパントも導入することができる。液体の塩 化アンチモンSbС1。は、塩化スズSnС14と直接 混合されるが、塩化スズとどのような比率でも混和でき る。塩化アンチモンSbС1。が存在すると酸化スズS nO2 のコーティングを着色することができ、酸化スズ はそのとき太陽光の近赤外線をいくらか吸収(および反 射) することができる。

【0061】各溝穴112中のガスの流量(キャリヤガ ス+処理剤) は作動温度において1m3 / c m溝穴/時 間である。

【0062】酸化スズSnO2 または二酸化チタンTi O2 のコーティングを堆積させるためには、塩化スズS nCl4 または塩化チタンTiCl4 と接触している装 置の部品用にはインコネル600(Inconel 600)ま 50 ビームと係合するよう構成されたローラを有するポキー

14

たは任意により一層耐火性の合金ハスタロイ(Hastalio v) が選択され、水蒸気とHFの溝穴用にはモネル40 O (Monel 400) が選択される。

【0063】コートされた基板の幅全体にわたって肉眼 で調べたときと、小さな近傍の領域を調べたときの両方 とも形成されている層は均一である。コーティングに筋 は存在しない。

【0064】図4、図5および図6に示す対称形装置 は、中央処理剤噴射溝穴212を備え、その各側部には 10 吸引溝穴218a,218bに接続されたチャネルで構 成されたコーティング室214a、214bがある。こ の対称形装置は、ガラス16のほぼ全幅を占めている。

【0065】この装置のいくつもの特徴は、図1、図 2、図3および図11に示す非対称形装置について述べ た特徴に類似している。すなわちベンチュリによって処 理剤をキャリヤガス中に注入し、かつ注入溝穴と吸引溝 穴の平行度を"水滴"形断面の支柱225で保持してい

【0066】図4に示す対称形装置は長さが3mであ り、高温環境内でさえもたわみは1mmを越えないよう 設計されている。

【0067】この装置は、熱ガラス16と接触させると きまで低温で保持しなければならない処理剤からコーテ ィングを堆積させるのに適している。この装置は、単一 の処理剤供給溝穴212しか備えていない。温度が充分 に高い場合にのみ、したがってガラス16上で互いに反 応するいくつかの処理剤の混合物をこの溝穴212を通 じて導入することができる。この装置はアルミニウムで 製造されかつ冷却ダクト242を備えている。

【0068】この装置は、ガラス16の上方12mm未 満の高さ例えば4mmの高さに配置される。この冷却さ れた装置が存在するとガラス16の温度に対してごくわ ずかな程度に干渉するかまたは全く干渉しない。という のは、コーティング室214a,214bは、放射率が 極めて低いみがかれたアルミニウム製ポールトで構成さ れているからであり、そのポールトはサーマルミラー (thermal mirror) の役割をはたしている。

【0069】この装置は気密である。その理由は周囲の 大気とコーティング室214a, 214bとの間の交換 を防止するガス継手244が上流と下流に存在している からである。特に自己潤滑性機械的継手(グラファイ ト、炭化ホウ素) (酸化された層の場合)を使うことが できない場合、横スクリーン(Lateral screen)も吸引 とガス継手で補充して提供される。

【0070】フロートタンク内でガラス基板上に層を堆 積できるようにするためには、理想的には、フロートタ ンク内で支配的な高温度下でさえも正確な形態と機能す ることを保証する手段を備える必要がある。したがって 図4に示すように、コーティング堆積装置は、固定案内

247に固定される。特にボギー247は、二つの案内 ビーム249、251上の4個のローラによって走行す る (I.P.N. 350)。ボギー247は、U形断面形状の 一対のローラ248で案内される。そして、このローラ は第一案内ピームまたはレール249上を走行し、一方 横運動は、走行トラックの横方向の波動を補償するため 第二案内ピーム251上を走行する一対の円筒ローラ2 50によって行うことができる。これらのピームは、以 下の二重の目的を有する相補的なフラット(flat)で補 強されている。すなわち垂直および水平の両方向の慣性 10 モーメントを増大すること、水の循環を行うチャネルを 作ることである。これを行うと常温と高温の両方におい て装置を同一の形態に保持することができる。

【0071】ノズル210の注入溝穴212は、二面角 すなわち先細角 (α) が9°で溝穴212で終る二面体 211の形態で、注入ノズルに蒸気を運ぶ調節可能な5 個の供給路246を備えている。多数の例えば16個の 調節可能な供給路を代りに設けてもよくその溝穴210 の高さは20cmである。

【0072】 溝穴312は図7と図8に示すように曲が 20 っている。この設計は、装置を複雑にするが、溝穴31 2の壁324が水平に配置され、かつその供給二面体が 垂直に配列されている場合、高さについては小さな間隔 しか必要でないという利点を提供することができる。

【0073】対称形装置の実施例

以下の実施例は図4に関連して述べたような対称形装置 の使用について述べる。この装置によって、先に引用し た英国特許第2234264号と英国特許第22476 9 1 号の説明にしたがって、シランSiH と酸素から シリカSiOzまたはSiOxのコーティングを堆積さ 30 せることができる。

【0074】また類似の装置が、アルミニウムアセチル アセトネート蒸気からアルミナのコーティングを製造す るのに使用できる。この場合処理剤蒸気と接触させる物 質はステンレス鋼である。この同じ種類の装置は、金属 カルボニルから金属コーティングを堆積させるのにも使

【0075】このような装置は、ガラス16まで輸送中 は互いに接触させることができない処理剤を用いるため に変換することができる。この場合、二種の処理剤供給 40 部の二面体は近接して並び各々傾斜した溝穴で終ってお り、その溝穴の傾斜面は他の溝穴の傾斜面に向って集っ ている。この装置は理想的には冷却すべきではない。

【0076】例として、ガラスをフロートタンク内に置 いたままでガラスにコーティングを堆積するのに、いく つもの連続した装置を用いることができる。すなわちま ず第一にシリカSiO2次に五酸化パナジウムV2O5 または酸化タングステンWO3 または酸化モリブデンM 0 ○ に原子状態のナトリウムを拡散させて、この酸化 物をパナジウム、タングステンまたはモリブデンのブロ 50 128 延展装置(角錐体)

16

ンズに変換し、次いで最終的に酸化スズSnO2のパリ ヤーをスーパーインポーズする。この酸化スズSn〇ュ のパリヤーは、ガラスリポンがフロートタンクから出た 直後にでも、任意にガラスリポン上に堆積させることが できる。このような堆積物は導電性を有し(プロン ズ)、貴金属と、多量にドープされた半導体との中間物 である。したがって、反射時に金属的外観を有しかつ太 陽因子 (solar factor) が非常に低い光学的に非常に選 択的なコーティングを有するガラスが得られる。

【0077】生成する層は、コートされた基板の全幅に わたって肉眼で試験したときおよび小さな近傍の領域を 検査したときの両方について均一である。またそのコー ティングには筋がない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非対称形装置の縦断面図である。

【図2】幅広のガラス基板をコートするのに適した本発 明による別の非対称形装置の図11と同様の断面図であ

【図3】図2の方向III で見た図2の装置の一部分の詳 細図である。

【図4】本発明の対称形装置の縦断面図である。

【図5】図4の装置の一部分の詳細図である。

【図6】図5において方向 VI から見た図5の装置の同 じ一部分の詳細図である。

【図7】図4の装置の一部分の別の実施態様の図であ

【図8】図7において方向 VIII から見た図7の装置の 同じ一部分の詳細図である。

【図9】本発明の装置の一部分の別の構造の拡大断面図 である。

【図10】本発明の装置の一部分のさらに別の構造の拡 大断面図である。

【図11】図1の XI - XI の線にそった断面図であ る。

【符号の説明】

10, 110, 210, 410, 510 噴射ノズル

11, 111, 211 切頭二面体

12, 112, 212, 312, 412, 512 溝穴

14,214 コーティング室

16 ガラス基板

18,218 吸引滯穴

20, 248, 250 ローラ

22, 122 吐出パイプ

24, 124, 224, 424, 524 溝穴の縦壁

26, 126 アダプタ

34, 134 噴射ノズルの縦壁

38 コーティング室の屋根(ボールト)

40 金属パー

125, 225, 425, 525 支柱

129 延展装置の入口

130 延展装置の出口

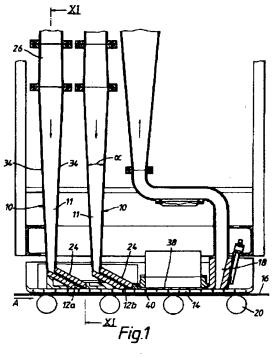
132 噴射ノズルの入口

136 延展装置の内壁

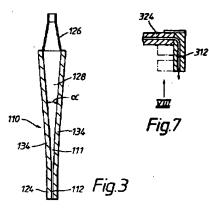
247 ボギー

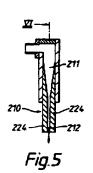
249,251 案内ピーム

[図3] 【図7】

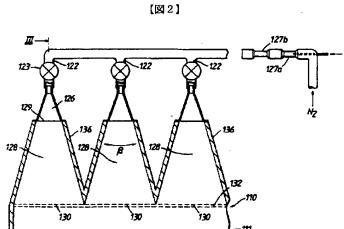


【図1】





【図5】



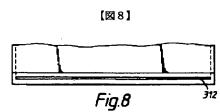
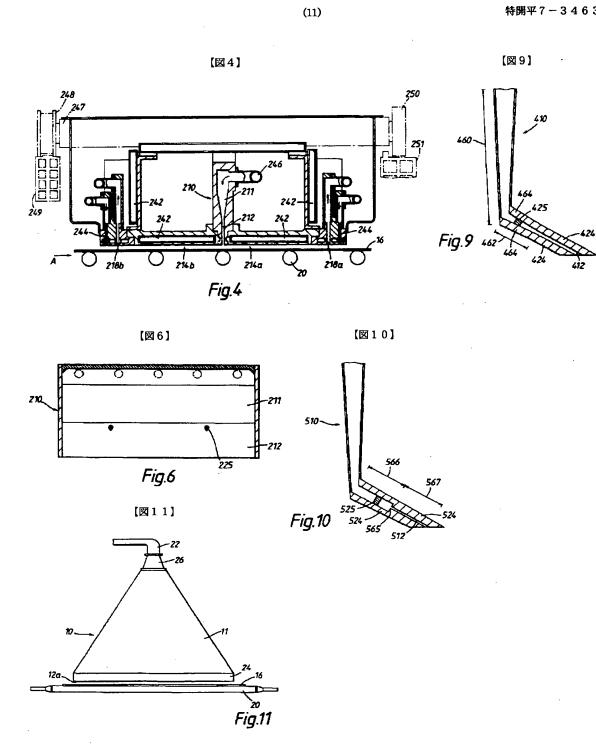


Fig.2



汚れが自然に落ちるガラスを開発

TiO: Coated Glass with Self-Cleaning Function

橋本和仁・藤嶋 昭

Kazuhito HASHIMOTO

Akira FUJISHIMA



カット:窓から差し込む太陽光や室内灯に含まれる微弱な紫 外線を利用して汚れを自然に分解,除去するガラス。 一般的な板ガラスであるソーダライムガラスの表面に SiO。薄膜をプレコートし、その上にアナターゼ型の TiO。薄膜を成膜することにより、透明でかつ光触媒活性の高いガラスを作製できた。このガラスは微弱な紫外線を吸収して、表面に吸着した微量の有機物を分解する機能、self-cleaning 効果を持つ。

★ はじめに

ガラスは高い気密性や光の透過性を示す優れた工業材料である。最も一般的な板ガラスはソーダライムガラスであり、建築物や車両の窓材料、太陽電池や液晶などのパネル材料としてなど非常に多岐にわたって利用されている。また、この表面に金属や金属酸化物の薄膜をコーティングし、光学的性質や血上で金属酸化物の薄膜をコーティングし、光学的性質を向上さると機能性ガラスも数多く用いられている。筆者らはガラスの表面に光触媒活性の高い酸化チタン調度を形成することにより、ガラスに化学的機能を付与させることを試みたい。酸化チタンは紫外線を吸収すると電子と正孔が生成し、電子は空気中の酸素を還元する。残った正孔は水素基準電極に対して約+3

Vもの非常に強い酸化力を持ちほとんどの有機物を酸化する²⁾。すなわちこのガラスは多くの汚れ物質を自動的に分解、除去する機能を持つと予想される。筆者らの発想のポイントは、この光反応を行わせるのに新たな光源を持ち込まず、通常の生活空間に存在する微弱な紫外線の利用を試みる点にある^{3,4)}。

★ 構造と光触媒活性

ソーダライムガラス上に透明な酸化チタン膜を成膜することは、有機チタン化合物を原料に用いてゾルゲル法やパエロゾル法などで比較的容易に達成できた。しかし透明でかつ高い光触媒を持った膜となると、石英基板上では可能なのに、ソーダライムガラス上では非常に困難であった。筆者らはこの原因

化学と工業 第 48 巻 第 10 号(1995)

がチタン化合物を熱酸化して酸化チタンを得る際に ガラス中のナトリウムイオンが酸化チタン膜中に拡 散して形成される NaxTiyOz にあることを見い出し た。この層は電子と正孔の再結合センターとして作 用し、光活性を著しく低下させる。そこで、ナトリ ウム拡散をプロックする層として 0.1 μm 程度の SiOz をソーダライムガラス基板にプレコートし、そ の上に酸化チタンを成膜させることにより、全く石 英上と同程度の光触媒活性を持ち、かつ優れた透明 性を示す光触媒ガラスを得ることができた。図1に このガラスの光触媒活性を気相アセトアルデヒドの 分解反応で調べた結果を示す。密閉容器中に注入し たアセトアルデヒドガスが吸着平衡に達した後に光 照射を行い, 気相中のガス濃度の時間変化をプロッ トしてある。吸着分子が光分解し、空いたサイトに 分子が吸着することにより濃度が減少する過程が観 測されている。この実験では酸化チタンはガラスの 片面にのみ約 2.1 μm 成膜してあり、可視光の直線 透過率は約80%である。興味深いことに,用いた紫 外線の透過率は 10%以下であるのにもかかわらず, 酸化チタン側から光照射とガラス基板側からの光照 射で反応速度は一致している。すなわち,酸化チタ ンと SiO2 の界面近傍で生成した電子, 正孔も表面ま で移動して反応に有効に利用されていることがわか

参考のため光触媒反応で最もよく使われる酸化チタン粉末 (日本アエロジル社製 p 25) を粉体の状態で敷き詰め、光照射を行った結果も図中に示してあ

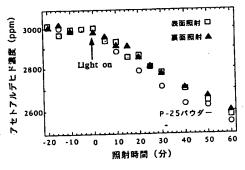


図 1 気相アセトアルデヒドの光触媒分解(1.2 mW/cm²)

化学と工業 第 48 巻 第 10 号(1995)

る。濃度減少のゼロ次反応速度は薄膜と粉体でほと んど同じであり、透明光触媒ガラスが、粉体光触媒 と同程度の高い光活性を持っていることがわかる。

★ Self-cleaning 機能

紫外光照射下でこのガラスの表面にはほとんど全 ての有機物を炭酸ガスにまで酸化できるほどの非常 に強い酸化力が発生する。この効果を生活空間にお いて最も典型的な汚れの一つである油汚れを例にし て見てみよう。サラダ油をガラス表面に単位面積当 たり 0.1 mg 塗り,4.8 mW/cm² の紫外線を照射し たときの油分の重量変化を図2に示してある。通常 ガラスでは全く重量の変化は観測されないが、酸化 . チタンコーティングガラスでは顕著な変化が見ら れ、約9時間で初期に塗った油分に相当する重量の 減少が見られた。すなわち、ほとんど全ての油が揮 発性の物質にまで分解されたことになる。また,こ の実験においても光照射を酸化チタン側から行って もガラス側からでも分解速度は一致した。サラダ油 はオレイン酸など長鎖の炭化水素を主成分としてい る。長鎖の炭化水素は酸化チタン光触媒反応により 構成炭素が順番に CO2 にまで酸化され, 炭素鎖を短 くしながら徐々に分解されるタ。 真夏の太陽光に含 まれる紫外線量が約3mW/cm²であることを考え ると、この実験での紫外線強度はかなり強い。しか し、初期に塗った油の量は、典型的な家庭の台所の 換気煽に一日当たりに付着する油量に対応してい る。すなわち負荷の高い条件であり,本実験は強い

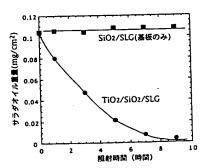


図2 サラダ油の光触媒分解(4.8 mW/cm²) SLG:ソーダライムガラス

写真 たばこヤニの光触媒分解

紫外線下での加速試験に対応している。実際の生活 空間においてゆっくりと表面に付着する汚れ物質の 場合は、はるかに弱い紫外線強度で十分機能すると 予想される。

比較的弱い紫外線の下で、生活空間におけるもう 一つの典型的な汚れである煙草ヤニの分解を試みた 結果を写真に示してある。約5cm 四方のガラスに 煙草5本分の煙を吹き付けた状態が上段の写真であ る。それを暗中、及び、約 200 μW/cm² の紫外線下 に約1週間放置した後の状態が各々の下段の左及び 右である。光触媒反応により、煙草ヤニがほぼ完全 に分解除去されている。この場合も初期の負荷は著 しく高いので、完全除去に1週間もかかっているが、 通常の条件ではヤニが表面に到達したとたんに分解 されると子想される。

汚れは必ずしも有機物のみではなく, 無機物も多 い。典型的なものに窓や壁に付着する砂ぼこりがあ る。砂を光触媒で分解除去することはできないはず である。しかし、光触媒でコーティングした材料に 付着する砂などの汚れは通常の材料に比べかなり少 ないという実験結果が得られている。これは、通常 これらの汚れは微量の油物質がバインダーとなって 表面などに付着しているが,光触媒コーティング材 料ではそのバインダーが分解されてしまうために汚 れ物質が付着しずらいためと考えている。



★ おわりに

以上述べてきたことからわかるように、光触媒ガ

ラスは徐々に蓄積する汚れに有効である。もちろん 完全にメインテナンスプリーというわけではなく。 ひどい汚れが一度についたり、また汚れが蓄積した。 ら洗浄しなければならない。しかしこの場合でも汚 れが落ちやすいことが確認されている。近い将来に これが実際に実用化されることが期待される。なお 本ガラスは日本曹達(株)との共同研究により開発し た。

- 1) N. Negishi, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, Chem. Lett., 1995, 印刷中.
- 橋本和仁, 藤嶋昭, 用水と廃水, 36, 851 (1994).
- 3) K. Hashimoto, A. Fujishima, E. Kojima, A. Kitamura, T. Kimura, T. Watanabe, Nature, 投稿中.
- 橋本和仁, 藤鸣昭, 触媒, 36, 524 (1994).
- K. Hashimoto, T. Kawai, T. Sakata, J. Phys. Chem., 88, 4083 (1984).



15. y 播本和仁 東京大学大学院工学系 研究科応用化学専攻助教授 神奈 川科学技術アカデミー光機能変換 材料プロジェクトリーダー 理学 博士

> 筆者紹介 〔経歴〕昭和 53 年東京 大学理学部卒, 55 年同学理学系研 究科修士課程修了,同年分子科学 研究所技官, 59 年助手, 平成元年 東京大学工学部講師, 3年から現 職。(専門)光機能性材料学。〔連 絡先)113 文京区本郷 7-3-1 (勤務



藤嶋 昭 東京大学大学院工学系 研究科応用化学専攻教授 工学博

筆者紹介 [経歴] 昭和 41 年横浜 国立大学工学部卒, 46 年東京大学 工学系研究科博士課程修了,同年 神奈川大学講師, 50 年東京大学工 学部講師、53年助教授、61年から 現職。(専門) 光電気化学。(連絡 先) [13 文京区本郷 7-3-1 (勤務

(©) 1995 The Chemical Society of Japan)